

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月28日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510025

研究課題名（和文）大都市とその郊外におけるサブミクロン粒子の特徴と磁気的特性

研究課題名（英文）Characterization of submicron particles PM1 collected at large city and suburban, and its magnetic properties

研究代表者：米持真一（YONEMOCHI SHINICHI） 埼玉県環境科学国際センター

研究者番号：90415373

研究成果の概要（和文）：自然起源の粒子の混入を大幅に抑制できると考えられるサブミクロン粒子（PM₁）の化学組成を明らかにするため、国内の大都市（新宿）、郊外（加須市）、富士山頂および中国上海市でアンダーセン・サンプラーを用いた粒子状物質の多段分級捕集を行った。

各地点で得られた PM₁ 試料に含まれる水溶性無機イオンと金属元素成分の分析を行い、各地点の PM₁ の特徴を明らかにした。

また、磁気的性質に着目した新たな分離方法を開発し、各地点で得られた試料に適用した。加須と上海でそれぞれ採取した PM₁ 試料で比較したところ、いくつかの成分で、全金属中に含まれる磁性フラクションの割合が異なることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：In order to investigate chemical components of PM₁, airborne particles were collected by use of Andersen samplers at four sites: Shinjuku, Kazo, the top of Mt.Fuji and Shanghai. Water soluble inorganic ions and metal elements in PM₁ samples were measured.

New classification method of particulate matters based on the difference of magnetic properties was also developed. As a result of applying that for PM₁ samples, we found that the ratios of magnetic fraction to total concentration of some elements were different between Kazo and Shanghai.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：サブミクロン粒子、磁気的性質、大都市郊外

1. 研究開始当初の背景

（1）近年、我が国の浮遊粒子状物質（SPM）の大気中濃度、環境基準の達成率は改善が見られているが、より深刻な健康影響が指摘される微小粒子に注目が集まっている。米国で

は1997年にPM_{2.5}の大気環境基準を設定、2006年には強化され（US EPA, 1997; 2006）、2008年6月にはEUでも環境基準値が定められた。日本でもPM_{2.5}環境基準設定への動きは加速しているが、現状では、十分な観測

データが集積しているとはいえ、更に、観測データの大部分は大都市や道路沿道に集中している。また、PM_{2.5}には粗大粒子が一部混在することに加え、人為起源粒子は更に微小なサブミクロン粒径に偏在していることも、併せて考慮する必要がある。

主に夏期に大都市東京の風下となる関東平野の内陸部では、東京湾岸の大規模発生源から排出された汚染物質が光化学反応を伴い北上し、有機、無機の様々な二次粒子を形成することが分かってきた (Takegawa *et al.*, 2006)。これにより、関東内陸部では、地域汚染に大都市からの移流による汚染が上乗せされた形となり、発生源寄与や削減対策を一層困難にしているといえる。

我々は、2000年から埼玉県北部の田園地帯に位置する埼玉県加須市(旧騎西町)において、独自にPM_{2.5}の連続通年観測を継続し、この地域の微小粒子の濃度、化学組成を報告してきた(米持ら, 2007)。また、2005年からはサブミクロン粒子(PM₁)の観測も開始し、現在も継続している。国内におけるPM₁の観測は、AMSを活用したごく一部の観測 (Takegawa *et al.*, 2006b; Hagino *et al.*, 2007)のみであり、通年観測をしている例は無い。

(2) 粒子状物質の発生源を知るためには、観測中に変化しない金属元素に着目するのが一般的であるが、通常フィルター上に捕集した粒子を酸分解後にICP/MS法やICP/AES法を利用するか、直接放射化分析を行い、各金属元素の総量として定量することになり、金属と金属化合物との分別は不可能である。

代表者(米持)は、これまでに強磁性体微粒子(例えば粒径5 μmの金属ニッケル微粒子)が、磁場により強く引きつけられ、磁力線方向に配列する性質を利用して、平面基盤やメッシュ上に微細な立体構造を形成させる手法を開発し、触媒担体として利用する研究を行ってきた(Yonemochi *et al.*, 2004; 2007)。本研究では、この磁氣的性質をサブミクロン粒子の観測に応用する。

【参考文献】

- Hagino.H., *et al.*, 2007. Characterization and source presumption of wintertime submicron organic aerosols at Saitama, Japan, using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Atmos. Environ.*,38, 3917-3934.
- Takegawa.N., *et al.*, 2006. Evolution of submicron organic aerosol in polluted air exported from Tokyo, *Geophys.Res.Lett.*, 33,L15814-15815.
- Takegawa.N., *et al.*, 2006b. Seasonal and diurnal variations of submicron organic

aerosols in Tokyo observed using Aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res.*,111, D11206.

- US EPA, 1997. National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter, Federal Register, Vol.62, No.138, Part 2, 40 DFE Part50, July 18.
- US EPA, 2006. National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter, Federal Register, Vol.71, No.10, Part 2, 40 DFE Part50, Jan 17.
- Yonemochi.S., *et al.*, 2004. Fabrication of TiO₂ composite materials for air purification by magnetic field effect and electrocodeposition, *J.Appl.Electrochem.*,34 (12), 1279-1285.
- Yonemochi.S., *et al.*, 2007. Construction of Fine Metallic Lattice Framework by Magneto-plating, *Chem.Lett.*, 36 (4), 492-493.
- 米持ら.,2007. 埼玉県北部のPM_{2.5}濃度と化学組成の5年間の観測結果, 大気環境学会誌, 42(2), 129-142.
- 環境省, 2003. 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について, 環管総発 030930004.

2. 研究の目的

(1) 大都市とその郊外において粒子状物質を多段分級捕集し、本研究では、そのうち、サブミクロン粒子(PM₁)に着目する。これにより東京湾岸地域直近と、約50 km風下となる郊外におけるPM₁の化学組成を比較することができる。また、富士山頂や中国国内など異なる地域においてもPM₁を採取し、PM₁に含まれる組成を比較することで、様々な地点の特徴を明らかにする。特に金属元素成分に着目した分析を行い、輸送に伴う金属成分の変化を明らかにすることを目的とする。

(2) 更に本研究では、得られたPM₁を磁力によって更に分離を試みる。金属元素としては大気環境指針値が設定されているニッケル(Ni)に特に着目する。Niは単体の金属Niが強磁性体であることから、磁場により強く引き寄せられるため、磁化率の差で他のニッケル化合物と分離することが可能である。粒径と磁化率の差を利用し、(1)で得られた試料に適用することで、存在形態に関する知見が得られるか、発生源の新しい指標となりうるかを検討することも目的とする。

3. 研究の方法

(1) 大都市として東京都新宿区(新宿)、郊外として埼玉県加須市(加須)で粒子状物質の多段分級捕集を行った。特にサブミクロン粒径の試料に着目し、質量濃度や水溶性イオン等の基本的データを得た後、金属組成の

分析を行い、両地点の比較を行った。

(2) ネオジム磁石を利用した磁気分離法の開発を検討し、得られた試料への適用可能性を評価した。

(3) 特徴的試料が得られると考えられる中国（上海市内）および富士山頂において、同様の試料採取を行い、質量濃度、水溶性イオン及び金属元素の比較を行った。更に（2）で開発した磁気分離法を適用し、地点間の比較を行った。

4. 研究成果

(1) サブミクロン粒子（PM₁）の化学組成の特徴を調べるため、新宿及び加須で、アンダーセン・ローボリューム・サンプラー

（AN-200、東京ダイレック（図1参照、以降ALv））を使用し、2009年の夏期及び初冬期に1週間ずつ、期間を同期して粒子状物質の捕集を行った。全ての粒径の試料について、質量濃度及び水溶性イオン成分の分析を行った。サブミクロン粒子（ALvではPM_{1.1}）濃度は、夏期は新宿と加須で大きな差が見られなかった。一方、初冬期は加須の方がやや高い傾向が見られた。

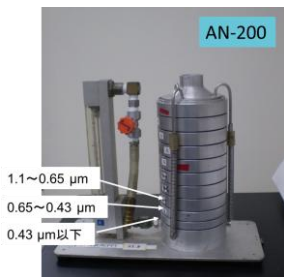


図1 アンダーセン・サンプラー（AN-200）

水溶性無機イオンでは、自然起源の粒子の指標であり、主として粗大粒子中に分布するNa⁺やCa²⁺は、PM_{1.1-2.1}の範囲に比較的多く含まれていたが、PM_{1.1}では低濃度であった。このことから、サブミクロン粒子（PM₁）に着目することの有意性が示された。

(2) 次に磁気分離法について検討した。対象は新宿及び加須で得られた試料のうち、サブミクロン領域の3つの粒径範囲（粒径1.1~0.65 μm、0.65~0.43 μm及び0.43 μm以下）の試料とした。

まず、粒子及びフィルターを液体窒素下で凍結粉碎した。この試料に対し、ネオジム磁石による磁場（磁束密度0.4 Tesla (T)）を作用させて吸着する成分（磁性フラクション）と、残留する成分（非磁性フラクション）とに分離した。それぞれについて、マイクロウェーブ分解装置を用いて酸分解を行い、ICP/MSを用いてNi、Cd、Pb、Znを対象として金属元素成分を測定した。その結果、Cd、

Znはどの粒径でも全金属中に磁性フラクションが2割程度存在していた。これは粒子が静電的に付着したためと考えられた。Niでは、1.1~0.65 μmの粒径で特に磁性フラクションの比率が高いことが分かった。磁性Niは全Niの8割に達したが、0.43 μm以下の粒径では、新宿、加須ともに3割にとどまり、粒径によって化合形態が異なっている可能性が示唆された。また、Pbでは0.43 μm以下の粒径で（磁性Pb）/（磁性Pb+非磁性Pb）が7割と高く、1.1~0.65 μmの粒径では3割以下となった。以上より、磁気的性質に着目することで、金属の存在形態についての知見が得られる可能性があることが分かった。

(3) 2010年、2011年の夏期と初冬期に、2009年と同様にALvを使用して、エアロゾルの粒径別捕集を行った。捕集は、新宿、加須、中国（上海）及び計画を1年早めて富士山頂（夏期のみ）で行った。なお、新宿は早稲田大学理工キャンパス、上海は中国上海大学環境与化学工程学院、富士山頂はNPO法人富士山測候所を活用する会の協力の基に実施した。

図2にPM_{2.1}及びPM_{1.1}の質量濃度およびPM_{1.1}/PM_{2.1}を示す。サブミクロン粒子の夏季の質量濃度は、富士山頂<加須<新宿<上海となり、初冬季は加須=新宿<上海であった。PM_{1.1}/PM_{2.1}は、国内と比べて、夏季、初冬季共に上海が低い値となった。上海では

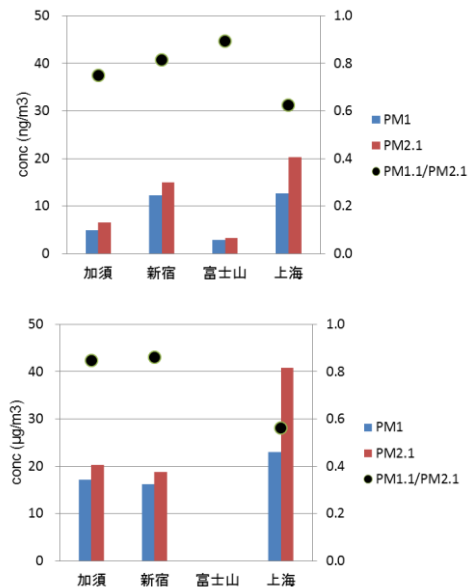


図2 微小粒子の質量濃度とPM_{1.1}/PM_{2.1}（上段：夏季、下段：初冬季）

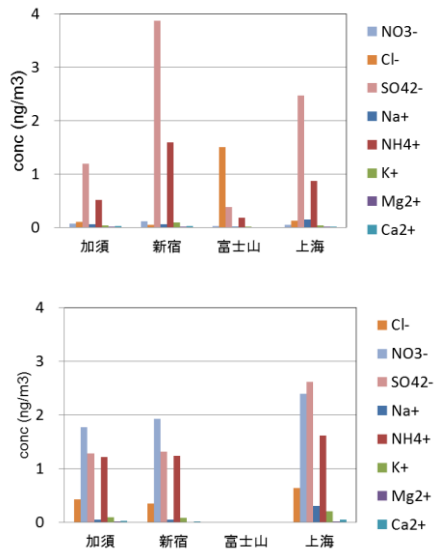


図3 PM₁中の水溶性無機イオン
(上段：夏季、下段：初冬季)

粗大粒子を含めた大気粉じん量が多いため、日本国内と比較してPM_{1.1-2.1}の粒子が多いことが原因と考えられた。

図3に各地点のPM₁中の水溶性イオンの比較を示す。夏季はSO₄²⁻とNH₄⁺が、初冬季はNO₃⁻、SO₄²⁻およびNH₄⁺が大部分を占めていた。SO₄²⁻は、夏季は富士山頂<加須<上海<新宿であり、上海より新宿の方が高い結果となった。初冬季は加須=新宿<上海の関係が見られたが、国内と上海の差は多くても2倍程度であった。

図4及び図5に、分析を行った金属元素成分のうち代表的なものを示す。金属元素成分では、上海と国内との差が小さい成分と差が顕著な成分が見られた。Zn、Feは夏季、初冬

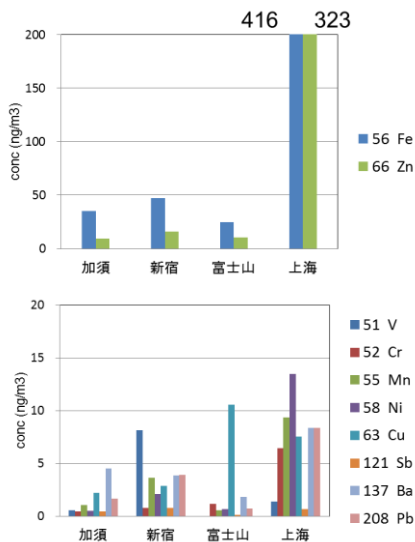


図4 PM₁中の金属成分の比較（夏季）

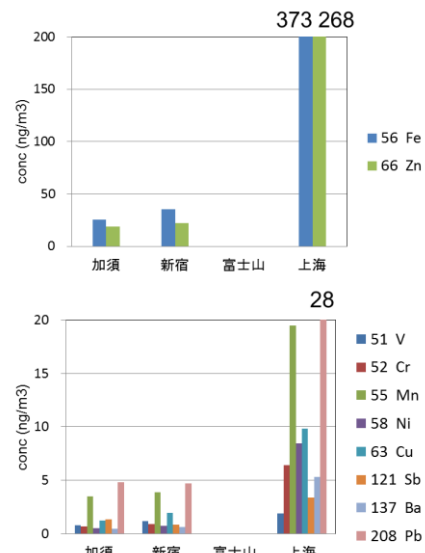


図5 PM₁中の金属成分の比較（初冬季）

季ともに加須<新宿であり、東京湾岸地域により近い新宿と約50km風下の加須の差と考えられた。一方、夏季、初冬季ともに上海では国内（加須、新宿）の5~10倍と高いのが特徴で、発生源の状況が大きく異なることが示唆される

他の成分でもV、Mnなど東京湾岸地域の工業地帯からの排出が予想される成分は、南風の卓越する夏季に、加須<新宿であるのに対し、北風の卓越する初冬季は濃度差が小さくなっていった。上海はCr、Mn、Ni、Cu、Ba、Pbが、夏季、初冬季ともに加須や新宿に対して2~5倍高濃度であった。

(4) ネオジム磁石（表面磁束密度0.4T）を用いて磁気分離処理を行い、磁性フラクションと非磁性フラクションとをそれぞれを酸分解-ICP/MS法により金属元素成分を分析した。磁気分離処理の際には、静電気の影響を抑えるため、イオナイザーによって除電を行った。また、前段の分級段からの再飛散の影響を抑えるとともに、試料量を増やすため、(2)のサブミクロン領域の3粒径の粒子をPM_{1.1}としてまとめ、一括して分析した。加須と上海について、全金属に占める磁性フラクションの比率（磁性フラクション）/（磁性フラクション+非磁性フラクション）を求めたところ、Cr、Fe、As、Pbでは加須と上海で大きな差は見られなかったが、Mn、Ni、Co、Cu、Sr、Ba、Nd、Th、Uについては、加須<上海となった。磁気分離法を用い、これら成分に着目することで、中国からの長距離輸送について指標性がある可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① 米持真一、梅沢夏実、PM2.5 との通年並行観測による大都市郊外のサブミクロン粒子(PM1)の特性解明、大気環境学会誌、査読有り、45巻、2010、271-278

[学会発表] (計3件)

- ① 米持真一、梅沢夏実、大都市郊外での通年観測から評価したサブミクロン粒子(PM1)の特徴、第51回大気環境学会年会(2010年、大阪大学)
- ② 米持真一、梅沢夏実、王効挙、大河内博、名古屋俊士、小島雄紀、Lu Senlin、Zhang Rui、Hu Xuefeng、粒子の特徴と磁気的性質を利用した新たな分析手法の検討、第52回大気環境学会年会(2011年、長崎大学)
- ③ 米持真一、梅沢夏実、王効挙、大河内博、名古屋俊士、緒方裕子、Lu Senlin、Zhang Rui、Hu Xuefeng、第53回大気環境学会年会(2012年、神奈川大学)

[図書] (計1件)

よみがえる富士山測候所 2005-2011、土器屋由紀子、佐々木一哉編著、第3章分担執筆(平成24年6月8日初版)

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

<http://www.pref.saitama.lg.jp/soshiki/f16/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

米持真一 (YONEMOCHI SHINICHI)
埼玉県環境科学国際センター・大気環境担当・専門研究員
研究者番号：90415373

(2) 研究分担者

梅沢夏実 (UMEZAWA NATSUMI)
埼玉県環境科学国際センター・大気環境担当・担当部長
研究者番号：30415369
王効挙 (O KOKYO)
埼玉県環境科学国際センター・自然環境担当・専門研究員
研究者番号：20415319

(3) 連携研究者

名古屋俊士 (NAGOYA TOSHIO)
早稲田大学理工学術院・教授
研究者番号90189176
大河内博 (OHKOCHI HIROSHI)
早稲田大学理工学術院・教授
研究者番号00241117
中村憲司 (NAKAMURA KENJI)
早稲田大学理工学術院・助手
研究者番号10454042